

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-056585**

(43)Date of publication of application : **01.03.1994**

(51)Int.CI.

**C30B 29/04**

(21)Application number : **04-063913**

(71)Applicant : **FUJITSU LTD**

(22)Date of filing : **19.03.1992**

(72)Inventor : **KURIHARA KAZUAKI  
KAWARADA MOTONOB  
SASAKI KENICHI**

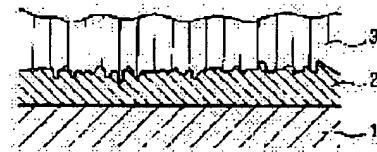
(30)Priority

Priority number : **03206655** Priority date : **19.08.1991** Priority country : **JP**

## **(54) COATING METHOD OF DIAMOND FILM**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an applying method of a diamond coating having a high adhesive strength to a base plate in a coating method of a diamond film on a substrate. CONSTITUTION: A thermally sprayed film 2 as an intermediate layer having 5-30% void volume is formed on a base plate 1 onto which a diamond film is to be grown, and further, the sprayed film 2 is subjected to a scratch treatment or formed so as to be a multilayer structure, and the diamond film 3 is grown on the intermediate layer 2 by vapor phase growing method.



## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] **27.12.1995**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] **2697751**

[Date of registration]

**19.09.1997**

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the method of covering a gaseous-phase synthetic-diamond film with the still more detailed high adhesion force on a processed substrate about the covering method of the diamond film to a processed substrate. a diamond -- a carbonaceous (C) allotrope -- it is -- the so-called diamond structure -- being shown -- Vickers hardness -- 10,000kg/mm<sup>2</sup> -- large -- moreover, thermal conductivity -- 2000 W/mK Acoustic velocity which is markedly alike compared with other materials, is excellent and spreads bulk Compared with 18,000m /, and s and other materials, it is markedly alike and has the features, such as being quick.

[0002] Therefore, various kinds of uses are examined using this property. For example, the use to the edge and the byte of a drill and the use as wear-resistant coating are considered using the thing with a high degree of hardness.

[0003] Moreover, a thing with high thermal conductivity is used and it is the heat sink (Heat-sink) of a semiconductor device. The use as a component can be considered and utilization to the diaphragm of a loudspeaker etc. is advanced using acoustic velocity being quick.

[0004]

[Description of the Prior Art] It is well known that there are a high-pressure synthesis method and a low voltage synthesis method as a synthesis method of a diamond film. Although a high-pressure synthesis method is a method suitable for raising a large-sized single crystal, it has the problem which says that equipment becomes large-scale in order to require elevated-temperature high pressure, and a growth rate is remarkably slow and cost becomes high for the reason, and is not fit for device formation.

[0005] On the other hand, there are various kinds of methods, such as the heat filament method, a combustion flame method, a microwave plasma vapor growth (omitting microwave plasma CVD method), and DC plasma jet CVD, in a low voltage synthesis method, and all can grow up a diamond film in the form of a microcrystal on a processed substrate.

[0006] the microwave (mu wave) which generates a microwave plasma CVD method from a magnetron etc. here -- a waveguide -- a plasma generating room -- leading -- methane (CH<sub>4</sub>) etc. -- it is the method of making the source gas which consists of a hydrocarbon decomposing and plasma-izing, and a carbon radical serving as a diamond by leading on the processed substrate which is having this heated, and growing up a microcrystal

[0007] moreover, DC plasma jet CVD -- between an anode plate and cathode to hydrogen (H<sub>2</sub>), and a hydrocarbon -- for example, -- While supplying mixed gas with CH<sub>4</sub> to a reaction chamber, when produce arc discharge between anode plate cathode where it operated the exhaust air system and the inside of a reaction chamber is held to a low vacuum, and it makes mixed gas decompose and it is made to plasma-size, plasma jet including carbon plasma is the method of growing up the diamond film which collides with a processed substrate and consists of a microcrystal.

[0008] Although a diamond film can be grown up on a processed substrate by the plasma CVD method like the above-mentioned, there is a problem which says that adhesion with a processed substrate is not good in a plasma CVD method.

[0009] The \*\* ground side which prepares interlayers, such as a \*\* carbide layer, on a processed substrate as a method of raising the adhesion force with the substrate of the diamond film grown up by CVD is made into irregularity, and the method of using an anchor effect is tried.

[0010] namely, -- the method of the above-mentioned \*\* -- a tungsten carbide (WC) and molybdenum carbide (MoC) etc. -- the good result is not obtained, although the interlayer which a chemical affinity with a diamond becomes from strong carbide is prepared and improvement in the adhesion force is aimed at

[0011] Moreover, by the method of \*\*, the conventional CVD has karyogenesis density and a low membrane formation speed, and it is difficult even for thickness to the extent that the irregularity of a ground side is buried for the reason and sufficient anchor effect is demonstrated to grow up a diamond film, and has not resulted in utilization.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the adhesion force of the diamond film and substrate which grew although the diamond film could be grown up by the remarkable growth rate on the processed substrate by CVD is weak and the improving method is variously tried as described above, it has still come to succeed.

[0013] Therefore, in case this invention grows up a diamond film on a substrate by the plasma CVD method, it aims at raising the adhesion force of the grown-up diamond film and the grown-up substrate.

[0014]

[Means for Solving the Problem] If this invention is followed, voidage will form 5 - 30% of thermal-spraying film as an interlayer on the processed substrate into which a diamond film is grown up, and the covering method of the diamond film characterized by making this interlayer do the vapor growth of the diamond film will be offered.

[0015] If this invention is followed, by carrying out thermal spraying of the mixed-powder end of low melting point material and a refractory material on a processed substrate, and making a thermal-spraying film front face distribute the thermal-spraying material of a high-melting point in the shape of a particle, irregularity will be prepared in the front face and the covering method of the diamond film characterized by carrying out the vapor growth of the diamond film on it will be offered.

[0016] If this invention is followed, the covering method of the diamond film characterized by carrying out blast processing of the front face of the processed substrate into which a diamond film is grown up, and making the blast processing side carry out gaseous-phase composition of the diamond film will be offered.

[0017]

[Function] The first mode of this invention forms thinly the thermal-spraying film 2 with fine irregularity on a substrate 1, as shown in drawing 1, and it grows up the diamond film 3 by CVD on this.

[0018] By the usual thermal spraying, although a flat film is obtained, this invention carries out karyogenesis of the diamond also into the crevice of this thermal-spraying film using a thermal-spraying film with 5 - 30% of fine irregularity, voidage grows up it here, and a diamond film is firmly combined by the anchor effect.

[0019] Since according to the result of an experiment the intensity of the thermal-spraying film itself will fall here if there is too little surface irregularity, a good anchor effect cannot be obtained, if there is less voidage than 5%, and 30% is exceeded, it is not desirable.

[0020] Next, if the material same as thermal-spraying material which forms the thermal-spraying film 2 as a substrate 1 is used, although adhesion with a substrate 1 and the thermal-spraying film 2 is well ideal a substrate 1 -- iron (Fe) and nickel (nickel) Cobalt (Co) Chromium (Cr) etc. -- carbon (C), in consisting of material it dissolves and a diamond cannot grow up to be easily as thermal-spraying material -- a tungsten (W) and molybdenum (Mo) etc. -- if material is used, a diamond can be grown up with sufficient adhesion As an example of other thermal-spraying material, Cu, Ti, Nb, aluminum 2O3, and ZrO2 can be raised.

[0021] Moreover, thermal stress can be eased if it constitutes a thermal-spraying layer using the material which has a middle coefficient of thermal expansion as a component of a thermal-spraying layer in using material which a diamond and a coefficient of thermal expansion are large as a substrate, and is different. Moreover, if it does not come out of a thermal-spraying film further in this case and considers as the composition of two or more layers, the influence of thermal stress can be eased further. In addition, in order to heighten an anchor effect, it is required to improve the karyogenesis density of the diamond in a thermal-spraying film front face, and after processing by damaging on the front face of a thermal-spraying film, it is desirable to perform CVD growth of a diamond.

[0022] By forming an irregular layer in a substrate front face by thermal spraying in the second mode of this invention, and growing up a diamond film on it like the above-mentioned They are karyogenesis and the thing which is grown up and uses a diamond film as a joint \*\* plug firmly with a ground substrate by the anchor effect about a diamond also in this thermal-spraying interlayer's crevice. Thermal-spraying powder is specifically made into the mixture of the material of the low melting point, and the material of a high-melting point, it is making it refractory-material powder exist in the inside of a thermal-spraying film, and a front face in the shape of a particle, the irregularity of the front face of a thermal-spraying film is emphasized, and a high anchor effect is obtained.

[0023] In 4, a high-melting point thermal-spraying material particle and 7 show low melting point thermal-spraying material, and, as for a ground substrate and 5, 8 shows [ in / drawing / drawing 2 shows the structure of the cross section of the diamond covering film by the second mode of this invention, and ] a diamond film, as for a thermal-spraying film and 6.

[0024] In the second mode of this invention, when a diamond enters the crevice of thermal-spraying film 5 front face, a diamond film is firmly pasted up with a ground substrate by the anchor effect. The internal organization of a thermal-spraying film and surface structure are important here. Usually, in thermal spraying, the thermal-spraying powder fused at the elevated temperature of plasma serves as a drop, and it collides with a substrate front face, and a drop carries out flat, spreads there, and a film is formed. It becomes a precise film and surface smoothness is so high that oblateness is high. As for a low and a film, oblateness serves as porous one, and surface irregularity becomes large. Therefore, in order to heighten an anchor effect, when it is going to enlarge irregularity of a thermal-spraying film front face, a film has a possibility that may become porous and intensity may fall.

[0025] this invention solves such a trouble, is precise and forms a thermal-spraying film with surface large irregularity. It is specifically carrying out thermal spraying of the powder 6 of a high-melting point, and the powder 7 of the low melting point simultaneously, and making the thermal-spraying film of the low melting point material 7 distribute the high-melting point material 6 in the shape of a particle, is what acquired the state where the high-melting point material particle 6 protruded on the front face while obtaining the precise thermal-spraying film and where irregularity was large, and is \*\*.

[0026] Furthermore, after thermal-spraying film formation, when only surface low melting point material removes only high-melting point material by etching, surface irregularity becomes still larger and is convenient.

[0027] Thermal-spraying material is the temperature at the time of diamond composition. (more than 600 \*\*) Metal which is easy to dissolve carbon although what thing may be used in principle as long as it is stable s (Fe, nickel, Co, Cr, etc.) It is not so desirable. If desirable thermal-spraying material is illustrated in order of the low of the melting point, they will be aluminum, Cu, Si, Nb, Ti, Mo, W, SiO2, aluminum 2O3, ZrO2 and SiC, WC, Mo2C, etc.

[0028] Thermal-spraying powder is (A) of drawing 3 . It is good not to be that with which the low melting point material powder

7 and the high-melting point material powder 6 were mixed so that it may be shown, and it is (B) of drawing 3 rather. So that it may be shown The powder by which the high-melting point material powder 6 is distributed and made into the low melting point material 7, and (C) of drawing 3 The powder with which the low melting point material particle 7 and the high-melting point material particle 6 condense uniformly, and are an aggregated particle is more desirable in respect of powder supply so that it may be shown. Thermal-spraying material can also use three kinds or the material beyond it from which the low melting point, and not only two kinds of high-melting points but the melting point differ. Furthermore, the low melting point thermal-spraying material 7 has the still higher adhesion between a substrate 4 and the thermal-spraying film 5 in it being the same material as a substrate 4, and is convenient to the purpose of this invention.

[0029] The adhesion of a substrate 4 and the thermal-spraying film 5 can be further raised by carrying out blast processing of the front face of a substrate 4 like the usual thermal spraying.

[0030] If a substrate chooses other materials as thermal-spraying material in the case of the material (for example, Fe, nickel, Co, Cr, etc. which are easy to dissolve carbon) a diamond cannot grow up to be easily, a diamond can be grown up with adhesion sufficient also on the substrate which such a diamond cannot form easily. Furthermore, when a substrate is the material into which a coefficient of thermal expansion differs from a diamond greatly, thermal stress can be made to ease by having a coefficient of thermal expansion between a diamond and substrate material for a thermal-spraying layer. In addition, the multilayer structure from which not only a monostromatic but composition and material differ is sufficient as a thermal-spraying layer.

[0031] Since it is important to make high karyogenesis density of the diamond in a thermal-spraying film front face in order to heighten an anchor effect, before producing a diamond, it is desirable to damage and process on a thermal-spraying film front face.

[0032] Like the above-mentioned, it is going to combine a diamond film with a substrate firmly in the third mode of this invention by growing up a diamond film, after carrying out blast processing of the substrate front face.

[0033] By the surface treatment method performed in order to usually raise the adhesion of a thermal-spraying film and a substrate as pretreatment of thermal spraying with blast processing in this invention, diamond powder, The powder which made the main material nitride powder, carbide powder, charcoal nitrogen ghost powder, and such mixture, especially -- silicon carbide (SiC) Tungsten carbide (WC) etc. -- abrasives are thrown at a substrate front face at high speed, fine irregularity is formed in the front face, and the adhesion of a thermal-spraying film and a substrate is raised by the anchor effect this invention tends to apply this blast processing to diamond film covering, and tends to acquire the high adhesion force by the anchor effect. Moreover, since the blemish and defect which were introduced into the substrate front face by blast processing serve as a karyogenesis site of a diamond, they raise the karyogenesis density of a diamond, and they become the effect which raises adhesion too.

[0034] Since it is important for a base-material front face to generate the nucleus of a diamond by uniformly high density in order to heighten an anchor effect, before producing a diamond, you may perform surface treatment for raising karyogenesis density further. Such surface treatment can give a detailed blemish on a substrate front face by immersing a substrate into the liquid which distributed for example, diamond powder, and performing ultrasonication etc.

[0035]

[Example] It cannot be overemphasized that it is not what limits the range of this invention to these examples hereafter although this invention is explained still in detail according to an example.

[0036] By example 1 this invention, the tungsten board whose thickness is 5mm was used on 20mm square as a substrate. And a mean particle diameter is 50 micrometers. Using a tungsten, using an argon as thermal-spraying gas, a plasma metal spray is performed on the conditions of 10kW of outputs, and thickness is about 50 micrometers. Voidage formed 20% of thermal-spraying film.

[0037] Next, it is 2 micrometers of mean particle diameters about this substrate. It was immersed in the alcohol which distributed the diamond particle, and supersonic oscillation was added for 15 minutes, and the thermal-spraying film on a substrate was damaged and processed. Next, DC plasma jet CVD system to which this invention persons developed this substrate (refer to JP,64-33096,A) It equips, CVD growth is performed and it is 50 micrometers in thickness to the thermal-spraying film front face on a substrate. The diamond film was formed.

[0038] It is abbreviation when the adhesion intensity of a diamond film was measured about this sample. The fixture attached to the front face of a diamond film by two or more 100 kg/cm separated, and the right value was not able to be acquired.

[0039] On the other hand, the diamond film was formed in the above-mentioned tungsten board by direct DC plasma jet CVD like the example 1 except having not performed formation of a thermal-spraying film, and ultrasonic blemish attachment processing. Adhesion force of the obtained diamond film It is two or less 1.0 kg/cm, and it turns out that the adhesion force of a diamond film is improving sharply by this invention method.

[0040] Inconel whose thickness is 5mm as a substrate in the example of two examples on 20mm square (nickel-16Cr-8Fe) It used. And a mean particle diameter is 5 micrometers as thermal-spraying material. Using molybdenum, using an argon as thermal-spraying gas, a plasma metal spray is performed on the conditions of 10kW of outputs, and thickness is about 50 micrometers on a substrate. Voidage formed 15% of thermal-spraying film.

[0041] Ultrasonic blemish attachment processing by the diamond particle is hereafter performed like an example 1, and thickness is 50 micrometers to the front face. The diamond film was formed. When the adhesion intensity of a diamond film was measured about this sample, it is 100 kg/cm<sup>2</sup>. It was above. On the other hand, other than having not performed formation of a thermal-spraying film, and ultrasonic blemish attachment processing, when it was going to form a direct diamond film in an Inconel like an example 2, membranes were not able to be formed.

[0042] Aluminum nitride whose thickness is 5mm as example 3 substrate on 20mm square (AlN) It used. next, this substrate top -- a plasma metal spray method -- using -- alumina 50micrometer, Cu 30micrometer, and Ti 50micrometer from -- the becoming thermal-spraying film of three layers was formed In addition, the voidage of Ti film was 10%.

[0043] Ultrasonic blemish attachment processing by the diamond particle is hereafter performed like an example 1, and thickness is 50 micrometers to the front face. When the diamond film was formed and the adhesion intensity of a diamond film was measured about this sample, it is 2kg [ 100 //cm ]. It was above. On the other hand, it is AlN like an example 3 except having not performed formation of a thermal-spraying film, and ultrasonic blemish attachment processing. Adhesion force at the time of forming a direct diamond film in a substrate It was two or less 1.0 kg/cm.

[0044] Using 20mm angle and Cu board with a thickness of 5mm as example 4 substrate, blast processing of the front face is carried out using a tungsten-carbide (WC) particle, and it is about 50 micrometers in thickness on it. The thermal-spraying film was formed in the plasma metal spray. As thermal-spraying powder, it is drawing 3 (B). It is 5 micrometers of mean particle diameters like. 50 micrometers of mean particle diameters which the molybdenum (Mo) particle is distributing in copper (Cu) The volume ratio of Mo was 50% using powder. Spray condition was 10kW of outputs in the atmosphere, using an argon as thermal-spraying gas. Next, the etching reagent for Cu (nitric-acid solution) is used, and it is about 2 micrometers only about Cu of a thermal-spraying film front face. It \*\*\*\*\*ed, and as Mo particle came out to the front face, it enlarged surface irregularity further. It is 2 micrometers of mean particle diameters about this. It dipped into the alcohol which distributed the diamond particle, and supersonic oscillation was added, damaged and processed for 15 minutes at the room temperature. DC plasma jet CVD system to which this invention persons developed the obtained substrate (refer to JP,64-33096,A) It equips and is thickness abbreviation to a front face. 100 micrometers The diamond film was covered. The covering conditions of a diamond film were set to 50l. of hydrogen, min, 1l. of methane and min, pressure 50Torr, 6kW of electric discharge outputs, and synthetic time 1hr. It is abbreviation when the adhesion intensity of a diamond film was measured about the sample obtained in the top. By two or more 200 kg/cm, the fixture attached to the front face of a diamond film peeled, and the right value was not able to be acquired.

[0045] Exfoliating, while lowering a sample to a room temperature, and measuring adhesion intensity of the sample which made Cu board cover a direct diamond film like an example 4 except on the other hand having not performed etching and ultrasonic blemish attachment processing following thermal spraying of a plasma metal spray film and it was not even completed after film production.

[0046] As example 5 substrate, an Inconel (nickel-16Cr-8Fe) with a 20mm angle and a thickness of 5mm, It is 5 micrometers of mean particle diameters as thermal-spraying material. WC particle 80vol% and 1 micrometer of mean particle diameters Co particle 50 micrometers of mean particle diameters which corned 20vol% Drawing 3 (C) It is made to be the same as that of an example 4 using powder as shown. 50 micrometers of thermal-spraying layers Co of after formation and a front face is \*\*\*\*\*ed and it is a diamond film. 100 micrometers When it forms, the adhesion force The two or more 200 kg/cm diamond film was obtained.

[0047] The diamond has not been produced when direct diamond film production was tried to the Inconel like the example 5 except on the other hand having not performed etching and ultrasonic blemish attachment processing following a plasma metal spray and this.

[0048] They are 20mm angle and molybdenum (Mo) with a thickness of 5mm as an example 6 ground substrate. A board is used and it is silicon carbide (SiC) about the front face. Blast processing was carried out using the particle. Blast conditions are grain size. 100 meshes, blast pressure 3 kg/cm<sup>2</sup>, and time were made into 10 minutes. Thus, it is 2 micrometers of mean particle diameters about the obtained blast processing substrate. It dipped into the alcohol which distributed the diamond particle, supersonic oscillation was added for 15 minutes, and it processed by damaging further. Next, DC plasma jet CVD system (JP,64-33096,A) to which this invention persons developed the obtained substrate previously is equipped, and it is thickness abbreviation to a substrate front face. 100 micrometers The diamond film was covered.

[0049] It is abbreviation when the adhesion intensity of a diamond film was measured about this sample. By two or more 200 kg/cm, the fixture attached to the front face of a diamond film separated, and the right value was not able to be acquired.

[0050] On the other hand, the molybdenum (Mo) board was made to cover a direct diamond film like an example 6 except having not carried out blast processing and ultrasonic blemish attachment processing. After film production, the obtained sample exfoliated, while lowering the sample to the room temperature, and measuring adhesion intensity of it was not even completed.

[0051]

[Effect of the Invention] The adhesion intensity between a substrate and a diamond film by this invention so that clearly from the above explanation It is clear that the fixture's [ the tool or fixture ] which could obtain the two or more 100 kg/cm diamond coat, for example, covered the diamond with the application of this invention reinforcement 10 times the number of this is expectable from several times compared with the conventional thing.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the \*\* type view showing the cross-section structure of the diamond film which applied this invention.

[Drawing 2] It is the \*\* type view showing the cross-section structure of the diamond film which applied the second mode of this invention.

[Drawing 3] It is the drawing in which the state of the thermal-spraying powder used in the second mode of this invention is shown typically.

[Drawing 4] It is the \*\* type view showing the cross-section structure of the diamond film which applied the third mode of this invention.

[Description of Notations]

- 1 -- Substrate
- 2 -- Thermal-spraying film
- 3 -- Diamond film
- 4 -- Substrate
- 5 -- Thermal-spraying film
- 6 -- High-melting point thermal-spraying material (particle)
- 7 -- Low melting point thermal-spraying material (particle)
- 8 -- Diamond film
- 9 -- Substrate
- 10 -- Blast processing side
- 11 -- Diamond film

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The covering method of the diamond film characterized by for voidage forming 5 - 30% of thermal-spraying film as an interlayer on the processed substrate into which a diamond film is grown up, and carrying out the vapor growth of the diamond film on this interlayer.

[Claim 2] The covering method of the diamond film according to claim 1 to which it processes by damaging on the thermal-spraying film of the aforementioned publication, and the vapor growth of the diamond film is carried out.

[Claim 3] The covering method of a diamond film according to claim 1 that the thermal-spraying film of the aforementioned publication is constituted by taking multilayer structure.

[Claim 4] The covering method of the diamond film characterized by preparing irregularity in the front face and carrying out the vapor growth of the diamond film on it by carrying out thermal spraying of the mixed-powder end of low melting point material and a refractory material on a processed substrate, and making a thermal-spraying film front face distribute the thermal-spraying material of a high-melting point in the shape of a particle.

[Claim 5] The covering method of the diamond film according to claim 1 or 4 which carries out blast processing of the substrate front face, and raises the adhesion of a thermal-spraying film before the aforementioned thermal-spraying film formation.

[Claim 6] The covering method of a diamond film according to claim 4 that only surface low melting point material removes only high-melting point material by etching, and enlarges surface irregularity further after formation of the aforementioned thermal-spraying film.

[Claim 7] The covering method of the diamond film according to claim 4 or 5 to which the vapor growth of the diamond film is carried out after damaging and processing the front face and raising the karyogenesis density of a diamond after formation of the aforementioned thermal-spraying film.

[Claim 8] The covering method of the diamond film characterized by carrying out blast processing of the front face of the processed substrate into which a diamond film is grown up, and making the blast processing side carry out gaseous-phase composition of the diamond film.

[Claim 9] The covering method of a diamond film according to claim 8 that the blast powder used for the aforementioned blast processing is powder which made the main material a diamond, carbide, a nitride, charcoal nitrogen ghosts, and such mixture.

[Claim 10] The covering method of a diamond film according to claim 8 or 9 of performing the vapor growth of a diamond after dipping the aforementioned processed substrate into the liquid which distributed diamond powder, giving vibration and giving a detailed blemish to a processed substrate front face.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-56585

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 30 B 29/04

識別記号 庁内整理番号  
Q 7821-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-63913  
(22)出願日 平成4年(1992)3月19日  
(31)優先権主張番号 特願平3-206655  
(32)優先日 平3(1991)8月19日  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

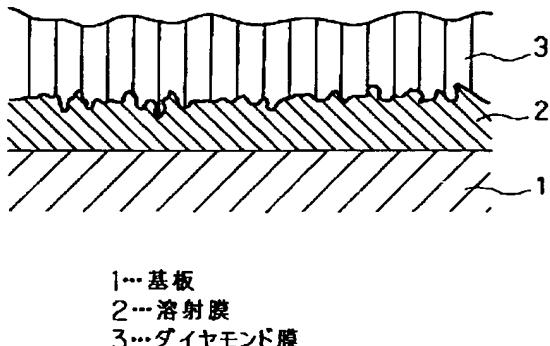
(71)出願人 000005223  
富士通株式会社  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
(72)発明者 栗原 和明  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内  
(72)発明者 河原田 元信  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内  
(72)発明者 佐々木 謙一  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内  
(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外2名)

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド膜の被覆方法

(57)【要約】

【目的】 基板へのダイヤモンド膜の被覆方法に関し、基板上へ密着力の高いダイヤモンド被覆を適用する方法を実用化することを目的とする。

【構成】 ダイヤモンド膜を成長させる基板上に空隙率が5~30%の溶射膜を中間層とするか、更にこの溶射膜に傷付け処理を行うか、或いは溶射膜を多層構造をとつて形成し、この中間層上にダイヤモンド膜を気相成長させることによりダイヤモンド膜の被覆方法を構成する。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ダイヤモンド膜を成長させる被処理基板上に空隙率が5～30%の溶射膜を中間層として形成し、該中間層上にダイヤモンド膜を気相成長させることを特徴とするダイヤモンド膜の被覆方法。

【請求項2】 前記記載の溶射膜に傷付け処理を施してダイヤモンド膜を気相成長させる請求項1記載のダイヤモンド膜の被覆方法。

【請求項3】 前記記載の溶射膜が多層構造をとつて構成されている請求項1記載のダイヤモンド膜の被覆方法。

【請求項4】 被処理基板上に低融点材料と高融点材料の混合粉末を溶射して高融点の溶射材を溶射膜表面に粒子状に分散させることにより、その表面に凹凸を設け、その上にダイヤモンド膜を気相成長させることを特徴とするダイヤモンド膜の被覆方法。

【請求項5】 前記溶射膜形成の前に、基板表面をプラスチック処理して溶射膜の密着性をあげる請求項1又は4記載のダイヤモンド膜の被覆方法。

【請求項6】 前記溶射膜の形成後、表面の低融点材のみもしくは高融点材のみをエッチングにより除去し、表面の凹凸をさらに大きくする請求項4記載のダイヤモンド膜の被覆方法。

【請求項7】 前記溶射膜の形成後、その表面を傷付け処理してダイヤモンドの核発生密度を上げた後にダイヤモンド膜を気相成長させる請求項4又は5に記載のダイヤモンド膜の被覆方法。

【請求項8】 ダイヤモンド膜を成長させる被処理基板の表面をプラスチック処理し、そのプラスチック処理面にダイヤモンド膜を気相合成させることを特徴とするダイヤモンド膜の被覆方法。

【請求項9】 前記プラスチック処理に使用するプラスチック粉末が、ダイヤモンド、炭化物、窒化物、炭窒素化物及びこれらの混合物を主材料とした粉末である請求項8記載のダイヤモンド膜の被覆方法。

【請求項10】 前記被処理基板をダイヤモンド粉末を分散させた液体中に浸して振動を与え、被処理基板表面に微細な傷をつけた後、ダイヤモンドの気相成長を行う請求項8又は9に記載のダイヤモンド膜の被覆方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は被処理基板へのダイヤモンド膜の被覆方法に関し、更に詳しくは高い密着力で被処理基板上に気相合成ダイヤモンド膜を被覆する方法に関する。ダイヤモンドは炭素(C)の同素体であり、所謂ダイヤモンド構造を示し、ビッカース硬度は10,000kg/mm<sup>2</sup>と大きく、また熱伝導度は2000W/mKと他の材料に較べて格段に優れており、またバルクを伝播する音速は18,000m/sと他の材料に較べて格段に速いなどの特徴をもっている。

【0002】そのため、この性質を利用して各種の用途が検討されている。例えば、硬度が高いのを利用してドリルの刃やバイトへの使用や耐摩耗性コーティングとしての利用が検討されている。

【0003】また、熱伝導度の高いのを利用して半導体素子のヒートシンク(Heat-sink)の構成材としての利用が考えられており、また音速が速いことを利用してスピーカーの振動板などへの実用化が進められている。

【0004】10 【従来の技術】ダイヤモンド膜の合成法としては高圧合成法と低圧合成法があることは周知の通りである。高圧合成法は大型の単結晶を育成するのに適した方法であるが、高温高圧を要するために装置が大掛かりとなり、また成長速度が著しく遅く、そのためにコストが高くなると云う問題があり、デバイス形成には向かない。

【0005】これに対し、低圧合成法には熱フィラメント法、燃焼炎法、マイクロ波プラズマ気相成長法(略してマイクロ波プラズマCVD法)、DCプラズマジェットCVD法など各種の方法があり、何れも被処理基板上に微結晶の形でダイヤモンド膜を成長させることができる。

【0006】ここで、マイクロ波プラズマCVD法はマグネットロンなどより発生するマイクロ波(μ波)を導波管によりプラズマ発生室に導き、メタン(CH<sub>4</sub>)など炭化水素よりなるソースガスを分解してプラズマ化させ、これを加熱されている被処理基板上に導くことにより炭素ラジカルがダイヤモンドとなって微結晶を成長させる方法である。

【0007】また、DCプラズマジェットCVD法は陽極と陰極の間から水素(H<sub>2</sub>)と炭化水素、例えばCH<sub>4</sub>との混合ガスを反応室に供給すると共に、排気系を動作して反応室内を低真空に保持した状態で陽極陰極間にアーキ放電を生じさせ、混合ガスを分解させてプラズマ化させると、炭素プラズマを含むプラズマジェットは被処理基板に衝突し、微結晶からなるダイヤモンド膜を成長させる方法である。

【0008】前述の如く、プラズマCVD法により被処理基板上にダイヤモンド膜を成長させることができるが、プラズマCVD法には被処理基板との密着性が良くないと云う問題がある。

【0009】被処理基板上にCVD法により成長させたダイヤモンド膜の基板との密着力を向上させる方法として、

- ① 炭化物層などの中間層を設ける、
- ② 下地面を凹凸にしてアンカー効果を利用する、

などの方法が試みられている。

【0010】すなわち、上記①の方法ではタンゲステン・カーバイド(WC)やモリブデン・カーバイト(MoC)などダイヤモンドとの化学親和力が強い炭化物よりなる中間層を設けて密着力の向上を図っているが良い結果は得

られていない。

【0011】また、②の方法では従来のCVD法は核発生密度と成膜速度が低く、そのために下地面の凹凸を埋めて充分なアンカー効果を發揮するほどの厚さにまでダイヤモンド膜を成長させることができが困難であり、実用化には至っていない。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】前記した通り、CVD法により被処理基板上にダイヤモンド膜をかなりの成長速度で成長させることはできるが、成長したダイヤモンド膜と基板との密着力が弱く、その改良法が種々試みられているが未だ成功するに至っていない。

【0013】従って、本発明はプラズマCVD法により基板上にダイヤモンド膜を成長させるにあたり、成長したダイヤモンド膜と基板との密着力を向上させることを目的とする。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、ダイヤモンド膜を成長させる被処理基板上に空隙率が5～30%の溶射膜を中間層として形成し、該中間層にダイヤモンド膜を気相成長させることを特徴とするダイヤモンド膜の被覆方法が提供される。

【0015】本発明に従えば、被処理基板上に低融点材料と高融点材料の混合粉末を溶射して高融点の溶射材を溶射膜表面に粒子状に分散させることにより、その表面に凹凸を設け、その上にダイヤモンド膜を気相成長させることを特徴とするダイヤモンド膜の被覆方法が提供される。

【0016】本発明に従えば、ダイヤモンド膜を成長させる被処理基板の表面をプラスト処理し、そのプラスト処理面にダイヤモンド膜を気相合成させることを特徴とするダイヤモンド膜の被覆方法が提供される。

#### 【0017】

【作用】本発明の第一の態様は図1に示すように基板1の上に細かな凹凸のある溶射膜2を薄く形成し、この上にCVD法によりダイヤモンド膜3を成長させるものである。

【0018】ここで、通常の溶射では平坦な膜が得られるが、本発明は空隙率が5～30%の細かい凹凸のある溶射膜を用いるもので、この溶射膜の凹部の中にもダイヤモンドを核発生させ、成長させてアンカー効果によりダイヤモンド膜を強固に結合させるものである。

【0019】ここで、実験の結果によれば、空隙率が5%より少ないと表面の凹凸が少なすぎて良好なアンカー効果を得ることができず、また30%を越すと溶射膜自体の強度が低下してしまうので好ましくない。

【0020】次に、溶射膜2を形成する溶射材としては基板1と同じ材料を用いると、基板1と溶射膜2との密着がよく理想的であるが、基板1が鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、クローム(Cr)など炭素

(C)を固溶してダイヤモンドが成長しにくい材料からなる場合には、溶射材としてタンゲステン(W)、モリブデン(Mo)などの材料を用いれば密着性よくダイヤモンドを成長させることができる。その他の溶射材の例としてはCu、Ti、Nb、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>をあげることができる。

【0021】また、基板としてダイヤモンドと熱膨張係数の大きく異なる材料を用いる場合には溶射層の構成材料として中間の熱膨張係数をもつ材料を用いて溶射層を構成すれば熱応力を緩和することができる。また、この場合に溶射膜を一層でなく複数層の構成とすれば更に熱応力の影響を緩和することができる。なお、アンカー効果を高めるためには溶射膜表面でのダイヤモンドの核発生密度を向上することが必要であって、溶射膜の表面に傷付け処理を行った後にダイヤモンドのCVD成長を行うことが好ましい。

【0022】前述の如く、本発明の第二の態様では基板表面に、凹凸のある層を溶射により形成し、その上にダイヤモンド膜を成長させることにより、この溶射中間層の凹部の中にもダイヤモンドを核発生、成長させ、アンカー効果によりダイヤモンド膜を下地基板と強固に結合させんとするものであり、具体的には溶射粉末を低融点の材料と高融点の材料との混合物とし、高融点材料粉末が粒子状に溶射膜中および表面に存在するようにすることで、溶射膜の表面の凹凸を強調し、高いアンカー効果が得られるようにしたものである。

【0023】図2は本発明の第二の態様によるダイヤモンド被覆膜の断面の構造を示すもので、図において、4は下地基板、5は溶射膜、6は高融点溶射材粒子、7は低融点溶射材、8はダイヤモンド膜を示す。

【0024】本発明の第二の態様では、溶射膜5表面の凹部にダイヤモンドが入り込むことにより、アンカー効果でダイヤモンド膜は強固に下地基板と接着される。ここで重要なのは溶射膜の内部組織および表面の構造である。通常溶射では、プラズマの高温で溶融した溶射粉末が液滴となって基板表面に衝突し、そこで液滴が偏平し広がって膜が形成される。偏平率が高い程、緻密な膜となり表面平滑度は高い。偏平率が低いと膜はポーラスとなり表面の凹凸が大きくなる。従って、アンカー効果を高めるため溶射膜表面の凹凸を大きくしようとすると、膜はポーラスとなり強度が低下するおそれがある。

【0025】本発明はこのような問題点を解決し、緻密で表面の凹凸が大きい溶射膜を形成するようにしたものである。具体的には高融点の粉末6と低融点の粉末7とを同時に溶射し、高融点材6を粒子状に低融点材7の溶射膜に分散させることで、緻密な溶射膜を得るとともに高融点材粒子6が表面に出っ張った凹凸の大きい状態を得るようにしたものである。

【0026】更に溶射膜形成後、表面の低融点材だけまでは、高融点材だけをエッティングにより除去すると、表

5

面の凹凸はさらに大きくなり都合が良い。

【0027】溶射材はダイヤモンド合成時の温度(600°C以上)で安定であれば、原則としてどのようなものでも構わないが、炭素を固溶しやすい金属(Fe, Ni, Co, Cr等)はあまり好ましくない。好ましい溶射材を融点の低い順に例示すれば、Al, Cu, Si, Nb, Ti, Mo, W, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiC, WC, Mo<sub>2</sub>C等である。

【0028】溶射粉末は、図3の(A)に示すように、低融点材粉末7と高融点材粉末6がまったくものでなくとも良く、むしろ、図3の(B)に示すように、高融点材粉末6が低融点材7中に分散してできている粉末や、図3の(C)に示すように、低融点材粒子7と高融点材粒子6とが均一に凝集して二次粒子となっている粉末の方が、粉末供給の点で好ましい。溶射材は低融点と高融点の2種類だけでなく、融点の異なる3種類又はそれ以上の材料を用いることもできる。更に低融点溶射材7は基板4と同じ材料であると、基板4と溶射膜5との間の密着性が一層高く、本発明の目的に対して都合が良い。

【0029】通常の溶射と同じように、基板4の表面をblast処理することによって、基板4と溶射膜5との密着性を更に上げることができる。

【0030】基板がダイヤモンドが成長しにくいような材料(例えば、炭素を固溶しやすいFe, Ni, Co, Cr等)の場合には、溶射材として他の材料を選択すれば、このようなダイヤモンドが形成しにくい基板の上にも、密着性良くダイヤモンドを成長させることができる。更に基板が熱膨張係数がダイヤモンドと大きく異なる材料の場合、溶射層をダイヤモンドと基板材料との間の熱膨張係数を持つようにすることで、熱応力を緩和させることができる。なお、溶射層は一層だけでなく、組成や材料の異なる多層構造でも構わない。

【0031】アンカー効果を高めるためには溶射膜表面でのダイヤモンドの核発生密度を高くすることが重要であるので、ダイヤモンドを製膜する前に、溶射膜表面に傷付け処理することが好ましい。

【0032】前述の如く、本発明の第三の態様では基板表面をblast処理した後にダイヤモンド膜を成長させることで、ダイヤモンド膜を基板と強固に結合させようとするものである。

【0033】本発明においてblast処理とは、通常、溶射の前処理として溶射膜と基板との密着性を高めるために行われる表面処理方法でダイヤモンド粉末、窒化物粉末、炭化物粉末、炭窒素化物粉末及びこれらの混合物を主材料とした粉末、特に、炭化ケイ素(SiC)やタンクステンカーバイト(WC)などの研磨材を高速で基板表面によつつけ、その表面に細かい凹凸を形成し、アンカー効果で溶射膜と基板との密着性を高めるものである。本発明はこのblast処理をダイヤモンド膜被覆に応用し、アンカー効果により高い密着力を得ようとするものである。また、blast処理により基板表面に導入された傷

6

や欠陥はダイヤモンドの核発生サイトとなるためダイヤモンドの核発生密度を高めて、やはり密着性を向上させる効果になる。

【0034】アンカー効果を高めるためには基材表面に均一に高い密度でダイヤモンドの核を発生させることが重要であるのでダイヤモンドを製膜する前に、核発生密度を高めるための表面処理を更に行ってもかまわない。このような表面処理は、例えば、ダイヤモンド粉末を分散させた液中に基板を浸漬して超音波処理などを施すことにより、基板表面上に微細な傷をつけることができる。

【0035】

【実施例】以下、実施例に従って本発明を更に詳細に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0036】実施例1

本発明では基板として、20mm角で厚さが5mmのタンクステン板を用いた。そして、平均粒径が50μmのタンクステンを用い、溶射ガスとしてアルゴンを用い、出力10kWの条件でプラズマ溶射を行い、厚さが約50μmで空隙率が20%の溶射膜を形成した。

【0037】次に、この基板を平均粒径2μmのダイヤモンド粒子を分散させたアルコールに浸漬し、15分間に亘って超音波振動を加えて基板上の溶射膜を傷付け処理した。次に、この基板を本発明者らが開発したDCプラズマジェットCVD装置(特開昭64-33096号公報参照)に装着し、CVD成長を行って基板上の溶射膜表面に厚さ50μmのダイヤモンド膜を形成した。

【0038】この試料についてダイヤモンド膜の密着強度を測定したところ、約100kg/cm<sup>2</sup>以上でダイヤモンド膜の表面に付けた治具が剥がれてしまい、正しい値を得ることができなかった。

【0039】一方、溶射膜の形成及び超音波傷付け処理を行わなかった以外は実施例1と同様にして、上記タンクステン板に直接DCプラズマジェットCVD法によりダイヤモンド膜を形成した。得られたダイヤモンド膜の密着力は1.0kg/cm<sup>2</sup>以下であり、本発明方法によりダイヤモンド膜の密着力が大幅に向上していることが判った。

【0040】実施例2

本例では、基板として20mm角で厚さが5mmのインコネル(Ni-16Cr-8Fe)を用いた。そして、溶射材として平均粒径が50μmのモリブデンを用い、溶射ガスとしてアルゴンを用い、出力10kWの条件でプラズマ溶射を行い、基板上に厚さが約50μmで空隙率が15%の溶射膜を形成した。

【0041】以下、実施例1と同様にしてダイヤモンド粒子による超音波傷付け処理を施し、その表面に厚さが50μmのダイヤモンド膜を形成した。この試料についてダイヤモンド膜の密着強度を測定したところ、100kg/cm<sup>2</sup>

<sup>2</sup> 以上であった。一方、溶射膜の形成及び超音波傷付け処理を行わなかった以外は実施例2と同様にしてインコネルに直接ダイヤモンド膜を形成しようとした場合には成膜することができなかった。

【0042】実施例3

基板として20mm角で厚さが5mmの窒化アルミニウム(AlN)を用いた。次に、この基板上にプラズマ溶射法を用いてアルミナ50μm, Cu 30μm, Ti 50μmからなる三層の溶射膜を形成した。なお、Ti膜の空隙率は10%であった。

【0043】以下、実施例1と同様にしてダイヤモンド粒子による超音波傷付け処理を施し、その表面に厚さが50μmのダイヤモンド膜を形成し、この試料についてダイヤモンド膜の密着強度を測定したところ、100kg/cm<sup>2</sup>以上であった。一方、溶射膜の形成及び超音波傷付け処理を行わなかった以外は実施例3と同様にして、AlN基板に直接ダイヤモンド膜を形成した場合の密着力は1.0kg/cm<sup>2</sup>以下であった。

【0044】実施例4

基板として20mm角、厚さ5mmのCu板を用い、その表面をタンクステンカーバイド(WC)粒子を用いてプラスト処理し、その上に厚さ約50μmの溶射膜をプラズマ溶射にて形成した。溶射粉末としては、図3(B)のように、平均粒径5μmのモリブデン(Mo)粒子が銅(Cu)中に分散している平均粒径50μmの粉末を用い、Moの体積比は50%であった。溶射条件は大気中で溶射ガスとしてアルゴンを用い、出力10kWであった。次にCu用のエッティング液(硝酸水溶液)を用いて、溶射膜表面のCuのみを約2μmエッティングし、Mo粒子が表面に出るようにして、表面の凹凸を更に大きくした。これを平均粒径2μmのダイヤモンド粒子を分散させたアルコール中に浸し、室温で15分間、超音波振動を加え、傷付け処理した。得られた基板を、本発明者らの開発したDCアラズマジェットCVD装置(特開昭64-33096号公報参照)に装着し、表面に厚さ約100μmのダイヤモンド膜を被覆した。ダイヤモンド膜の被覆条件は水素50リットル/min、メタン1リットル/min、圧力50Torr、放電出力6kW、合成時間1hrとした。上で得られた試料についてダイヤモンド膜の密着強度を測定したところ、約200kg/cm<sup>2</sup>以上で、ダイヤモンド膜の表面につけた治具がはがれてしまい、正しい値を得ることができなかった。

【0045】一方、プラズマ溶射膜の溶射並びにそれに続くエッティング及び超音波傷付け処理を行わなかった以外は実施例4と同様にしてCu板に直接ダイヤモンド膜を被覆させた試料は、製膜後、試料を室温に下げる間に剥離してしまい密着強度を測定することさえできなかった。

【0046】実施例5

基板として、20mm角、厚さ5mmのインコネル(Ni-16Cr-8Fe)、溶射材として平均粒径5μmのWC粒子80vol% 50

と平均粒径1μmのCo粒子20vol%を造粒した平均粒径50μmの、図3(C)に示したような粉末を用い、実施例4と同様にして、溶射層50μm形成後、表面のCoをエッティングしてダイヤモンド膜を100μm形成したところ、密着力が200kg/cm<sup>2</sup>以上のダイヤモンド膜が得られた。

【0047】一方、プラズマ溶射並びにこれに続くエッティング及び超音波傷付け処理を行わなかった以外は実施例5と同様にして、インコネルに直接ダイヤモンド製膜を試みたところダイヤモンドは製膜できなかった。

10 【0048】実施例6

下地基板として20mm角、厚さ5mmのモリブデン(Mo)板を用い、その表面を炭化ケイ素(SiC)粒子を用いてプラスト処理した。プラスト条件は、粒度100メッシュ、プラスト圧力3kg/cm<sup>2</sup>、時間は10分とした。このようにして得られたプラスト処理基板を平均粒径2μmのダイヤモンド粒子を分散させたアルコール中に浸し、15分間、超音波振動を加え、さらに傷付け処理をした。次に、得られた基板を本発明者らが先に開発したDCアラズマジェットCVD装置(特開昭64-33096号公報)に装着し、基板表面に厚さ約100μmのダイヤモンド膜を被覆した。

20 【0049】この試料についてダイヤモンド膜の密着強度を測定したところ、約200kg/cm<sup>2</sup>以上で、ダイヤモンド膜の表面に付けた治具が剥がれてしまい、正しい値を得ることができなかった。

【0050】一方、プラスト処理及び超音波傷付け処理をしなかった以外は、実施例6と同様にして、モリブデン(Mo)板に直接ダイヤモンド膜を被覆させた。得られた試料は、製膜後、試料を室温に下げる間に剥離してしまい、密着強度を測定することさえできなかった。

【0051】

【発明の効果】以上の説明から明らかのように、本発明により、基板とダイヤモンド膜との間の密着強度が100kg/cm<sup>2</sup>以上のダイヤモンド被膜を得ることができ、例えば本発明を適用してダイヤモンドを被覆した工具や治具は従来のものに較べ数倍から数10倍の長寿命化が期待できることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用したダイヤモンド膜の断面構造を示す模式図である。

【図2】本発明の第二の態様を適用したダイヤモンド膜の断面構造を示す模式図である。

【図3】本発明の第二の態様で用いる溶射粉末の状態を模式的に示す図面である。

【図4】本発明の第三の態様を適用したダイヤモンド膜の断面構造を示す模式図である。

【符号の説明】

1…基板

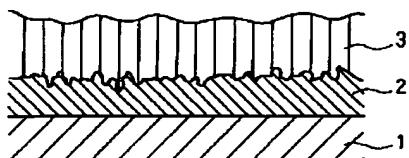
2…溶射膜

3…ダイヤモンド膜

9

4…基板  
5…溶射膜  
6…高融点溶射材(粒子)  
7…低融点溶射材(粒子)

【図1】

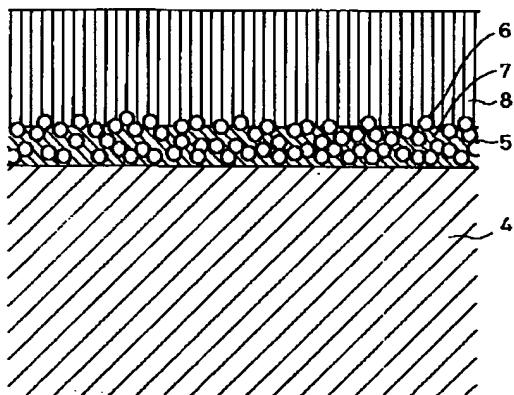


1…基板  
2…溶射膜  
3…ダイヤモンド膜

10

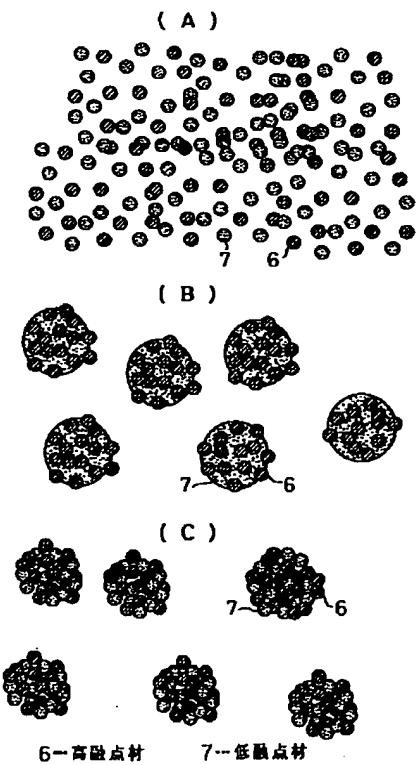
8…ダイヤモンド膜  
9…基板  
10…プラスト処理面  
11…ダイヤモンド膜

【図2】

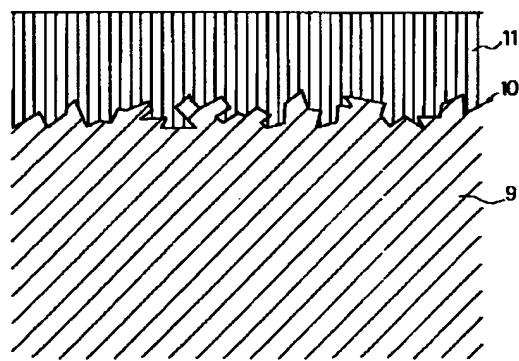


4…基板  
5…溶射膜  
6…高融点溶射材粒子  
7…低融点溶射材  
8…ダイヤモンド膜

【図3】



【図4】



9…基板  
10…プラスト処理面  
11…ダイヤモンド膜